

整理番号 71610048

発送番号 173798

発送日 平成12年 6月20日 1 / 2

拒絶理由通知書

特許出願の番号

平成11年 特許願 第076573号

起案日

平成12年 6月13日

特許庁審査官

三宅 正之 8939 4X00

特許出願人代理人

堀 城之 様

適用条文

第29条第2項

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

理由

この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記の刊行物に記載された発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。

記

(引用文献等については引用文献等一覧参照)

・請求項 1、2

・引用文献等 1

・備考

引用文献1には、アニリン誘導体の重合体を正極活物質とした非水系二次電池が記載されており、しかも、前記アニリン誘導体としては、2,5-ジフェニルアニリン（ジフェニルとビフェニルは同義）を用いることができる事が記載されている。

したがって、前記引用文献1には、活物質にポリビフェニルアニリンを含有する有機葉

続葉

る電極が記載されている。

よって、本願請求項1、2に係る発明は、引用文献1に記載された技術事項に基づいて当業者が容易に発明をすることができたものと認められる。

引用文献等一覧

1. 特開昭62-10863号公報

この拒絶理由通知書中で指摘した請求項以外の請求項に係る発明については、現時点では、拒絶の理由を発見しない。拒絶の理由が新たに発見された場合には拒絶の理由が通知される。

先行技術文献調査結果の記録

- ・調査した分野 I P C 第7版 H 01M4/02-4/04, 4/60
H 01M10/40
- ・DB名 J I C S T 科学技術文献ファイル (J O I S)
- ・先行技術文献 特開平8-124569号公報

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

この拒絶理由通知書の内容に関するお問い合わせ、または面接のご希望がございましたら下記までご連絡下さい。

TEL. 03-3581-1101 内線3434~3436

FAX. 03-3501-0673

審査第四部金属電気化学 審査官 三宅 正之

Harada-US Pat. Appl. 09/528,711
Ref. PF-2554/NEC/US/mh

Claims 1 and 2
Citation 1

Remarks:

In Citation 1, reference is made to a non-aqueous type secondary battery in which an aniline derived polymer is positively active. Furthermore, reference is made to the use of 2,5 di-phenylaniline (di-phenyl is the same as bi-phenyl) as the aniline derivative.

Furthermore, in Citation 1, reference is made to an electrode which includes active polybiphenylaniline.

Hence, the invention relating to Claims 1 and 2 of the present application is recognized as being something which could be easily invented by one skilled in the art on the basis of the technology recorded in Citation 1.

Citation Reference

1. Japanese Laid Open Patent Application Sho 62-10863.

Record of the Examination Results relating to Documents of
the Prior Art

- Examined Technical Field: IPC 7th Edition
H01M4/02-4/04, 4/60
H01M10/40

DB name JICST Chemical Technology File (JOIS)

Prior art publications

Japanese Laid Open Patent Application Hei 8-124569

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-124569

(43)公開日 平成8年(1996)5月17日

(51)Int.Cl.⁶

H 01 M 4/60
4/02
10/40

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

D
Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平6-260410

(22)出願日

平成6年(1994)10月25日

(71)出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72)発明者 辻岡 章一

山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セント
ラル硝子株式会社宇部研究所内

(72)発明者 川島 忠幸

山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セント
ラル硝子株式会社宇部研究所内

(72)発明者 田中 享次

山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セント
ラル硝子株式会社宇部研究所内

(74)代理人 弁理士 坂本 栄一

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用負極材料およびそれを用いたリチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】リチウム二次電池に用いられる負極材料および
それを用いたリチウム二次電池を提供する。

【構成】少なくとも炭素原子と窒素原子を含み、かつ窒
素原子の含量が6.0～20.0重量%で、アニリンお
よびその誘導体から選ばれた少なくとも一種類の化合物
を成分とする重合物を非酸化性雰囲気中で、700～1
200°Cで焼成することで、放電容量が400mA h/
g以上ある負極材料。また、該負極材料を電池構成要素
として用いたリチウム二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも炭素原子と窒素原子を含み、かつ窒素原子の含量が6.0～20.0重量%であることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

【請求項2】 アニリンおよびその誘導体から選ばれた少なくとも一種類の化合物を成分とする重合物を非酸化性雰囲気中において、700～1200℃の温度範囲で焼成することを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項3】 アニリンおよびその誘導体から選ばれた少なくとも一種類の化合物を成分とする重合物を水素雰囲気中において、700～1200℃の温度範囲で焼成することを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項4】 放電容量が400mA h/g以上であることを特徴とする請求項1、請求項2または請求項3記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項5】 請求項1、請求項2、請求項3または請求項4記載の負極材料を電池構成要素として用いたリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、従来のものと比べて著しく大きい放電容量が得られるリチウム二次電池用負極材料およびリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来技術】 リチウムを負極とする二次電池は起電力が高く、従来のニッケルカドミウム電池や鉛蓄電池に比べ高エネルギー密度になることが期待されている。

【0003】 しかしながら、金属リチウムを負極に用いると充電時にデンドライトが発生し、電池内部で短絡を起こしやすく、信頼性の低い電池となることが多かつた。この問題を解決するために、リチウムとアルミニウム、鉛等との合金を負極として用いることが検討されたが、やはり金属リチウムに由来する危険性を含んでおり、問題の解決には至らなかった。

【0004】 そこで、金属リチウムではなく、リチウムイオンを吸収する炭素材料を負極とするリチウム二次電池が提案された。この炭素材料を用いると金属の場合と異なり、充電でリチウムがイオンの状態でインターラーションする。そのため、デンドライトの発生がなく信頼性の高い二次電池となる。

【0005】 通常、炭素材料は有機物を不活性雰囲気中で、約400～3000℃の温度で熱反応し、炭素化もしくは黒鉛化を行うことにより得られる。この炭素材料の有機物原料としては、ピッチ、コークス、木質原料、フラン樹脂、セルロース等を挙げることができる。

【0006】しかし、この炭素材料を用いた負極も問題点がある。すなわち、充電でリチウムイオンが層間にインターラーションできるのは理論上、最高でC₆L_i

であり、容量で示すと372mA h/gとなり、必ずしも満足し得るものではなく、より高い充放電容量を示す材料が要望されている。

【0007】

【問題点を解決するための具体的手段】 本発明者らは、かかる従来技術の問題点に鑑み鋭意検討の結果、負極材料として放電容量が大きい炭素原子と窒素原子を含む炭素類似の層状構造を有する化合物を見出し、本発明に到達したものである。

10 【0008】 すなわち本発明は、少なくとも炭素原子と窒素原子を含み、かつ窒素原子の含量が6.0～20.0重量%であることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料で、また、アニリンおよびその誘導体から選ばれた少なくとも一種類の化合物を成分とする重合物を非酸化性雰囲気中、特に水素雰囲気中において、700～1200℃の温度範囲で焼成することを特徴とするリチウム二次電池用負極材料で、かつその放電容量が400mA h/g以上であることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料、ならびに、前記の負極材料を電池構成要素として用いたリチウム二次電池を提供するものである。

20 【0009】 本発明の負極材料は少なくとも炭素原子と窒素原子を含む炭素類似の層状構造を有する化合物であり、合成法によっては水素、酸素等を含む場合もある。これは炭素-窒素結合により、従来の炭素材料とは異なる性質を示し、従来の炭素材料を大幅に上回る電池特性を有しており、これにより高性能なリチウム二次電池が、実現できることを見いだした。 本化合物中の窒素含量の下限は、6.0重量%、好ましくは7.0重量%である。また、上限は20.0重量%、好ましくは1

30 5.0重量%である。窒素含量が6.0重量%未満の材料は窒素原子の効果が小さく、従来の炭素材料とほぼ同様の状態となるため、高容量が達成できない。また、窒素含量が20.0重量%より大きい場合、材料の電気伝導度が下がり、負極材料として機能することが困難になる。

【0010】 本化合物は、Cu K α 線によるX線回折測定による2θが、20～30°および40～50°の範囲に回折ピークを有する。これらのピークから、炭素系材料の結晶化度のパラメータのひとつである格子面間隔(d002)を求める

40 を求めると、0.34～0.45nmであった。また、X線光電子分光分析(XPS分析)において、窒素原子はN_{1s}に基づく398.4±0.5eVと401.1±0.5eVの近傍に現れる2種類のピークで示される。これらのピークは、-C=N-および-C-N-結合に起因するものと考えられる。本化合物はグラファイト等と同じように不融不溶であり、種々の構造解析法を適用することが困難なため、その詳細な構造は不明であるが、この化合物の前駆体であるポリマーが炭素と窒素の共有結合からなることと、このようなX線データから炭素やグラファイトのように、六員環網状平面

が乱層構造もしくは規則的な構造を持って、積層しており、その六員環網状平面の一部が窒素原子で置換されていると推測される。

【0011】なお、X線回折測定にはR I G A K U社製 RINT 5000を使用し、CuK α 線により測定した。XPS測定には島津製作所製 ESCA 750を使用し、線源としてMg-K α 線を用い金蒸着により、ピーク補正を行い、測定した。

【0012】これらの炭素原子と窒素原子を含む炭素類似化合物を得るための前駆体としては、窒素原子を官能基として含む芳香族化合物から選ばれた少なくとも一種類の化合物を成分とし、かつ窒素原子を主鎖の一部として含む重合物を用いる。好ましくは、アニリンおよびその誘導体を酸化重合することにより得られる重合物を前駆体として使用することができる。また、ここでいうアニリンおよびその誘導体としては具体的には、アニリン、3-メチルアニリン(トルイジン)、3, 5-ジメチルアニリン、3-エチルアニリン、3-n-プロピルアニリン、3-メトキシアニリン、3-エトキシアニリン、3, 5-ジメトキシアニリン、3, 5-ジエトキシアニリン、3-フェニルアニリン、4-フェニルアニリン、3, 5-ジフェニルアニリン、3-ナフチルアニリン、3-トルイルアニリン、2, 5-ジメチルアニリン、o-フェニレンジアミン、o-アミノベンゼンスルホン酸、o-アミノ安息香酸、アミノベンゾニトリル、アミノベンゾフェノン、アミノアセトフェノン、アミノアントラセン、p-アミノアズベンゼン、クロロアニリン、フルオロアニリン、アミノジフェニル、アミノジフェニルアミン、アミノニトロフェノール、アミノニトロトルエン、等が挙げられる。これらの化合物は数種類のものを混合して使用することも可能であり、これにより共重合物が得られる。また、アニリン系以外の芳香族化合物との共重合も可能である。

【0013】これらのアニリンおよびその誘導体の重合物の製造方法としては、特に限定するものではないが、電気化学的重合法と化学的重合法がある。電気化学的重合法の場合は、電気化学的セルを用い、陽極酸化により行われる。定電流法($0.01\text{ mA}/\text{cm}^2 \sim 10.0\text{ A}/\text{cm}^2$)、定電位法($0.5 \sim 2.0\text{ V vs. SCE}$)等を用いることができる。電解液は水溶液系、非水系のどちらでもよく、酸を添加し、pHを2以下にすることが望ましい。化学的重合法の場合は、例えばアニリンおよびその誘導体を含む酸性水溶液中で酸化剤を用い、酸化重合する。ここで使用される酸化剤は具体的には、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、塩化鉄、塩化銅等が挙げられる。

【0014】このようにして得られた重合物の分子量は $1000 \sim 300000$ 程度で、性状としては、粉末状、繊維状、塊状のものがある。これらの重合物は主鎖に窒素原子を含み、XPS分析によると、その焼成体と

同様に窒素原子はN_{1S}に基づく $398.4 \pm 0.5\text{ eV}$ と $401.1 \pm 0.5\text{ eV}$ の近傍に現れる2種類のピークで示される。このように、主鎖に窒素原子を含む重合物は、アミノ基やニトロ基のような窒素原子を含む側鎖を持つ重合物に比べて、窒素原子が脱離しにくく窒素含量のコントロールが容易であるため、請求項1に示す窒素含量を実現することができる。すなわち、ポリアクリロニトリルのような、含窒素重合物を原料とした炭素材料の製造が種々検討されているが、これは、側鎖のCN基が加熱により、容易に脱離するために目的とする窒素含量のものを得ることが困難である。

【0015】また、アニリンやその誘導体の重合物は共役系のものが多く、これらは導電性高分子として知られており、焼成前にも既に電気伝導性を有するため有利である。ただし、焼成前のポリアニリン等はその酸化還元電位が3V以上(Li/Li⁺基準)であり、その電位が高すぎるため一般にはリチウム電池の正極に使用される。我々は研究を重ねた結果、理由は明確ではないものの、このような原料重合物を非酸化性雰囲気中で、焼成して、その結合状態を変え、窒素含量を6.0~20.0重量%にコントロールすることにより、酸化還元電位が0~2V(Li/Li⁺基準)程度の負極材料として最適な窒素原子と炭素原子を含む炭素類似化合物が得られることを見いだした。焼成温度は700~1200℃が好ましく、700℃未満では焼成の効果が少ないため、酸化還元電位が3V程度となり負極材料としては作用せず、1200℃以上では、窒素原子が揮発して、材料中の窒素含量が減るために、容量が著しく低下する。ここでいう非酸化性雰囲気とは具体的には、窒素、ヘリウム、アルゴン、水素等の不活性ガス雰囲気であり、特に、水素ガス雰囲気がより好ましく、また、その圧力は特に限定するものではなく、加圧下でも減圧下でも合成することは可能である。

【0016】このようにして得られた負極材料の放電容量は、従来の炭素材料に比べて、非常に大きく500mA h/g以上の放電も可能であり、しかも、充電時におけるリチウム金属の析出は認められない。この放電容量の値は炭素のインターラーチングの理論値である372mA h/gを大きく上回るもので、その機構は不明であるが炭素原子とは電気陰性度の異なる窒素原子が結合することにより、電子的物性に変化が生じたものと推測される。

【0017】上記の材料を負極とする本発明のリチウム二次電池の基本構成要素としては、本発明の材料を使用した負極、さらには正極、非水溶媒、支持電解質、セパレーター、集電体および容器等が挙げられる。

【0018】正極材料としては特に限定されないが、例えば、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMO₂、LiMn₂O₄等のリチウム含有酸化物、TiO₂、V₂O₅、MoO₃等の酸化物、TiS₂、FeS等の硫化

物、あるいはポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、およびポリピロール等の導電性高分子が使用される。

【0019】非水溶媒としては特に限定されないが、支持電解質を溶解し、かつ非プロトン性であればよく、例えば、カーボネート、ニトリル、エーテル、含硫黄有機化合物、含窒素有機化合物等を挙げることができる。さらに具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメトキシエタン、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、および γ -ブチロラクトン等の単独、あるいは二種類以上の混合溶媒が好適に使用される。

【0020】支持電解質としては特に限定されないが、例えば、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、およびLiSbF₆等が使用できる。

【0021】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

【0022】実施例1

アニリン4.7g、ホウツ化水素酸(HBF₄:42wt%含有)21.0gを水に溶解して100mlとし、アニリンの水溶液を調整した。この水溶液中で白金を作用極および対極として、+0.65V(v.s. SCE)で定電位電解重合を行い、ポリアニリンを合成した。得られたポリアニリン粉末を水で十分洗浄した後、さらにアセトンで洗浄し、100℃で12時間乾燥した。次に、このポリアニリンを電気炉に設置された石英製炉心管に入れ、窒素気流中、昇温速度10℃/minで700℃まで加熱し、1時間保持して、焼成体を得た。ここで得られた焼成体の元素分析値は、炭素81.27重量%、窒素13.35重量%、水素1.91重量%であった。この分析にはCARLO ERBA社製mod. 1106を使用し、サンプルを燃焼し、燃焼ガスをガスクロマトグラフィーで検出して、C、H、Nの量を決定した。

【0023】次に、この焼成体粉末を負極材料としてハーフセルを作製し、充放電試験を行った。具体的には、焼成体粉末95重量部に、バインダーとして5重量部のポリツッ化ビニリデン(PVDF)を混合し、さらにN,N-ジメチルホルムアミドを添加し、スラリー状にした。このスラリーをニッケルメッシュ上に塗布して、150℃で12時間乾燥させることにより、試験用負極体とした。電解液は、過塩素酸リチウムをプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの等容量混合溶媒に、濃度1mol/lで溶解した溶液を用いた。なお対

極としてはリチウム金属を使用し、グラスファイバーフィルターをセパレーターとしたハーフセルを組み立てた。このハーフセルの初期回路電圧は2.8V(v.s. Li/Li⁺)であった。続いて、次のような条件で定電流充放電試験を実施した。充電、放電ともに電流密度0.35mA/cm²で行い、充電は0.0V、放電は1.5V(v.s. Li/Li⁺)まで行った。その結果、初回の放電容量は470mAh/gであった。また、放電を3.0V(v.s. Li/Li⁺)まで行った場合、750mAh/gという放電容量が得られた。これらの値はリチウムグラファイトインターラーション化合物の理論値である372mAh/gを大きく上回る値である。

【0024】実施例2

アニリン4.7g、濃硫酸5.0gを水に溶解して100mlとし、アニリンの水溶液を調整した。この水溶液中に過硫酸アンモニウム7.0gを徐々に添加し、酸化重合法によりポリアニリンを合成した。得られたポリアニリン粉末を塩酸で十分洗浄した後、さらに水、アセトンで洗浄し、100℃で12時間乾燥した。次に、このポリアニリンを電気炉に設置された石英製炉心管に入れ、窒素気流中、昇温速度10℃/minで700℃まで加熱し、1時間保持して、焼成体を得た。ここで得られた焼成体の元素分析値は、炭素83.52重量%、窒素11.20重量%、水素1.28重量%であった。

【0025】実施例1と同様にハーフセルを作製し、定電流充放電試験を実施したところ、初回の放電容量は540mAh/g(1.5Vまで放電)であった。この値はリチウムグラファイトインターラーション化合物の理論値である372mAh/gを大きく上回る値である。

【0026】実施例3

実施例2と同様の方法により、合成したポリアニリンを電気炉に設置された石英製炉心管に入れ、窒素気流中、昇温速度10℃/minで1000℃まで加熱し、1時間保持して、焼成体を得た。ここで得られた焼成体の元素分析値は、炭素89.33重量%、窒素6.52重量%、水素1.16重量%であった。

【0027】実施例1と同様にハーフセルを作製し、定電流充放電試験を実施したところ、初回の放電容量は480mAh/g(1.5Vまで放電)であった。この値はリチウムグラファイトインターラーション化合物の理論値である372mAh/gを大きく上回る値である。

【0028】実施例4

m-トルイジン5.4g、塩酸(35wt%含有)10.4gを水に溶解して100mlとし、m-トルイジンの水溶液を調整した。この水溶液中に過硫酸アンモニウム7.0gを徐々に添加し、酸化重合法によりポリトルイジンを合成した。得られたポリトルイジン粉末を塩

7

酸で十分洗浄した後、さらに水、アセトンで洗浄して、100°Cで12時間乾燥した。次に、このポリトルイジンを電気炉に設置された石英製炉心管に入れ、窒素気流中、昇温速度10°C/minで700°Cまで加熱し、1時間保持して、焼成体を得た。ここで得られた焼成体の元素分析値は、炭素84.60重量%、窒素10.18重量%、水素1.24重量%であった。

【0029】実施例1と同様にハーフセルを作製し、定電流充放電試験を実施したところ、初回の放電容量は470mAh/g(1.5Vまで放電)であった。この値はリチウムグラファイトインターラーニング化合物の理論値である372mAh/gを大きく上回る値である。

【0030】実施例5

アニリン4.7g、濃硫酸5.0gを水に溶解して100mlとし、アニリンの水溶液を調整した。この水溶液中に過硫酸アンモニウム7.0gを徐々に添加し、酸化重合法によりポリアニリンを合成した。得られたポリアニリン粉末を塩酸で十分洗浄した後、さらに水、アセトンで洗浄し、100°Cで12時間乾燥した。次に、このポリアニリンを電気炉に設置された石英製炉心管に入れ、水素気流中、昇温速度10°C/minで700°Cまで加熱し、1時間保持して、焼成体を得た。ここで得られた焼成体の元素分析値は、炭素85.12重量%、窒素12.41重量%、水素1.18重量%であった。

【0031】実施例1と同様にハーフセルを作製し、定電流充放電試験を実施したところ、初回の放電容量は650mAh/g(1.5Vまで放電)であった。この値はリチウムグラファイトインターラーニング化合物の理論値である372mAh/gを大きく上回る値である。

【0032】実施例6

m-トルイジン5.4g、塩酸(35wt%含有)10.4gを水に溶解して100mlとし、m-トルイジンの水溶液を調整した。この水溶液中に過硫酸アンモニウム7.0gを徐々に添加し、酸化重合法によりポリトルイジンを合成した。得られたポリトルイジン粉末を塩酸で十分洗浄した後、さらに水、アセトンで洗浄して、100°Cで12時間乾燥した。次に、このポリトルイジンを電気炉に設置された石英製炉心管に入れ、水素気流中、昇温速度10°C/minで700°Cまで加熱し、1

8

時間保持して、焼成体を得た。ここで得られた焼成体の元素分析値は、炭素85.32重量%、窒素10.84重量%、水素1.22重量%であった。

【0033】実施例1と同様にハーフセルを作製し、定電流充放電試験を実施したところ、初回の放電容量は590mAh/g(1.5Vまで放電)であった。この値はリチウムグラファイトインターラーニング化合物の理論値である372mAh/gを大きく上回る値である。

10 【0034】比較例1

フェノール9.4g、ホルマリン水溶液(35wt%含有)8.6gを混合して、さらに重合触媒として水酸化ナトリウム1gを加え、100°Cで24時間反応させ、塊状の構造中に窒素を含まない重合物を得た。この重合物をさらに300°C、空気中で1時間不融化解処理した後に、粉碎し、得られた粉末を水で十分洗浄した後、さらにアセトンで洗浄し、100°Cで12時間乾燥した。次に、この重合物を電気炉に設置された石英製炉心管に入れ、窒素気流中、昇温速度10°C/minで800°Cまで加熱し、1時間保持して、焼成体を得た。ここで得られた焼成体の元素分析値は、炭素94.12重量%、窒素0.01重量%、水素1.35重量%であった。

【0035】実施例1と同様にハーフセルを作製し、定電流充放電試験を実施したところ、初回の放電容量は220mAh/g(1.5Vまで放電)で、窒素含有のものよりもかなり低い値であった。

【0036】比較例2

ポリアクリロニトリルを電気炉に設置された石英製炉心管に入れ、窒素気流中、昇温速度10°C/minで1000°Cまで加熱し、1時間保持して、焼成体を得た。ここで得られた焼成体の元素分析値は、炭素94.33重量%、窒素1.52重量%、水素1.16重量%であった。

【0037】実施例1と同様にハーフセルを作製し、定電流充放電試験を実施したところ、初回の放電容量は280mAh/g(1.5Vまで放電)であった。

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、従来のリチウム二次電池用負極材料に比べ、非常に放電容量の大きい負極材料が提供できる。